

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-233711

⑤ Int. Cl. 5

C 08 F 220/58
220/36
226/06

識別記号

MNG
MMQ
MNL

庁内整理番号

8620-4 J
8620-4 J
8620-4 J *

⑬ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全10頁)

④ 発明の名称 皮膜形成性の自己架橋性水性プラスチック分散液、その製法及び繊維製品仕上げ法

⑪ 特 願 平2-13774

⑫ 出 願 平2(1990)1月25日

優先権主張

⑬ 1989年1月25日 ⑭ 西ドイツ(DE) ⑮ P3902067.3

⑬ 発明者

クラウス・ランゲルバインス

ドイツ連邦共和国ランゲン・ウーラントシュトラーセ 56

⑬ 出願人

レーム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・キルシエンアレー 17-21

⑬ 代理人

弁理士 矢野 敏雄

外2名

最終頁に続く

明細書

1 発明の名称

皮膜形成性の自己架橋性水性プラスチック分散液、その製法及び繊維製品仕上げ法

を有する、エチレン性不飽和、ラジカル重合性単量体を含有することを特徴とする、皮膜形成性の自己架橋性水性プラスチック分散液。

2 特許請求の範囲

1. A) 压倒的合分のエチレン性不飽和ラジカル重合性単量体又は120°Cを越えないガラス転移温度を有する重合体又は共重合体を生じるような単量体の混合物、

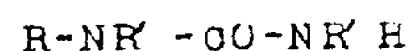
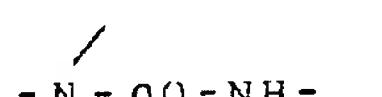
2. 乳化重合体が、少なくとも二つの異なる重合相を有し、その中の一つは成分Bの主要合分を含有し、もう一つは成分Dの主要合分を含有することを特徴とする、請求項1に記載のプラスチック分散液。

B) N-メチロールアクリルアミド又は-N-タクリルアミド又はそのマスキングされた誘導体及び場合により、
c) その他のエチレン性不飽和ラジカル重合性単量体

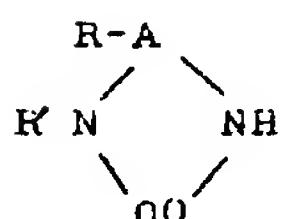
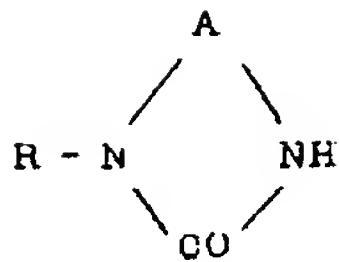
3. 乳化重合体が最初に製造された相(核)中に、2~12重量%の単位B及び場合により10重量%までのアクリル-および/又はメタクリルアミドの単位を含有し、最後に得られる相(殼)中に0.5~10重量%の単位Dを含有することを特徴とする、請求項2に記載のプラスチック分散液。

から成る乳化重合体を含有する皮膜形成性の自己架橋性水性プラスチック懸濁液において、乳化重合体が更に、

4. 原子団 >N-OO-NH- を有するエチレン性不飽和ラジカル重合性単量体として、式I、I'又はII:



I



[式中、Rはラジカル重合を行うことのできるエチレン性不飽和基を表し、R'は水素原子又は炭素原子1～8個を有するアルキル基を表し、Aは2-又は3-員の、カルボニル基を有するか又は有さないアルキレン基を表す]の化合物がプラスチック分散液中に含有される乳化重合体の形成に関与していることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載のプラスチック分散液。

5. 式I～IIの単量体中で基Rが構造：



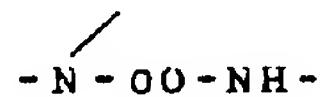
[式中、R'は水素又はメチル基を表し、Alk

生じるような単量体の混合物、

B) N-メチロール-アクリルアミド又は-メタクリルアミド又はそのマスキングされた誘導体及び場合により、

c) その他のエチレン性不飽和ラジカル重合性単量体

を、水相中で2段階で乳化重合させることによつて製造する(その際、成分Bの主要分を第1工程で使用する)に当り、第2工程で成分Dとして原子団：



を有する、エチレン性不飽和の、ラジカル重合性単量体を使用することを特徴とする、プラスチック分散液の製法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、皮膜形成性の自己架橋性水性プラスチック分散液、その製法及びこれを繊維製品仕上のために使用することに関する。特に本発

は炭素原子2～8個を有するアルキレン鎖を表す]を有することを特徴とする、請求項4に記載のプラスチック分散液。

6. 式I又はIIの単量体がエチレン尿素又はプロピレン尿素から誘導されることを特徴とする、請求項4又は5に記載のプラスチック分散液。
7. 成分Aが90重量%より以上までアルキル基に炭素原子1～12個を有するアクリル-及び/又はメタクリル酸のアルキルエステル及び/又はステレンから成ることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載のプラスチック分散液。
8. 請求項1から7までのいずれか1項に記載のプラスチック分散液を使用することを特徴とする、繊維製品の仕上げ法。
9. 請求項2に記載のプラスチック分散液を、
 - A) 圧倒的含分のエチレン性不飽和ラジカル重合性単量体又は120℃を越えないガラス転移温度を有する重合体又は共重合体を

明は、この種の分散液からのホルムアルデヒドの遊離を減少させることに関する。プラスチック分散液は、薄い層で固体基板上で0～120℃の温度で、場合により皮膜形成助剤の添加後に乾燥させて緊密な膜になる場合に、皮膜形成性であると見なされる。

〔従来の技術〕

繊維成形品、例えば織物、フリース及び紡糸繊維又は繊維糸から成る綿を自己架橋性水性プラスチック分散液で被覆することによる仕上げ及び強化は、一般に公知である。架橋可能な基としてこの分散液は一般に、アクリル-及び/又はメタクリル酸のN-メチロールアミドの重合導入された単位を含有する。温度100～160℃で架橋することによつて含酸によりドライクリーニングの溶剤及び柔軟剤に対する高い安定性が獲得される。

西ドイツ特許第3202093号明細書から、アクリレートを基團とするホルムアルデヒド-及びアクリルニトリル不含のプラスチック分散

液による繊維含浸が公知であるが、その際、不飽和カルボン酸及びこの種の酸のヒドロキシアルキルエステルの重合された単位の含量によつて、常用の架橋性ではない含浸と比較してドライクリーニングで使用される溶剤及び有機柔軟剤の作用に対する改良された安定性が獲得される。その際、N-メチロール-アクリルアミド又は-メタクリルアミドと一緒に使用することを完全に省略したので、前記単量体又はそれに由来する重合された単位の加水分解によるホルムアルデヒドの遊離の危険性が完全に排除される。その際、当然、自己架橋性プラスチック分散液を使用する場合よりも溶剤及び柔軟剤に対する安定性の減少が起こる。

「欧洲特許 (E.P.-B) 第80635号明細書によれば、分散液が尿素1~5重量%を含有する場合には、重合された単位としてN-メチロール-アクリルアミド又は-メタクリルアミド並びに不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルを含有する自己架橋性水性プラスチック

載されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、低いホルムアルデヒド遊離によつて卓越しているが、しかしそれを用いて製造される皮膜の溶剤及び柔軟剤に対する安定性がホルムアルデヒド結合性成分不含の相応する分散液に比して不利には相違していない、皮膜形成性の自己架橋性水性プラスチック分散剤を提供することであつた。

〔課題を解決するための手段〕

この課題は、本発明によれば、

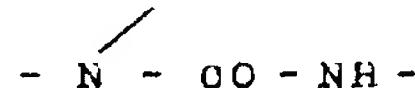
- A) 圧倒的含分のエチレン性不飽和ラジカル重合性単量体又は120°Cを越えないガラス転移温度を有する重合体又は共重合体を生じるような単量体の混合物、
- B) N-メチロール-アクリルアミド又は-メタクリルアミド又はそのマスキングされた誘導体及び場合により、
- C) その他のエチレン性不飽和ラジカル重合性単量体

分散液からのホルムアルデヒドの遊離は著しく減少する。この場合には当然、この種の分散液を用いて製造された繊維仕上げのドライクリーニングの溶剤又は柔軟剤に対する安定性がある程度減少することは、もちろん甘受せねばならなかつた。

安定性の減少が若干僅かである場合でも、似たような減少が、ホルムアルデヒドキャッチャー (Formaldehydfänger) としてエチレン尿素を含有する欧洲特許 (E.P.-B) 第143175号明細書による自己架橋性プラスチック分散液を用いる繊維含浸で確認される。その他の低分子量のホルムアルデヒドキャッチャーが、R.S.ペリー (Perry) その他により「テキスタイル・ケミスト・アン・カラリスト (Textile Chemists and Colorists)」第12巻 (1980) 311~316頁に並びにH.ビレ (Bille) 及びH.ペーターセン (Petersen) により「メリアンド・テキスタイルペリヒテ (Melliand Textilberichte)」第57巻 (1976)、162~165頁に記

から成る、乳化重合体を含有するようなプラスチック懸濁液において、乳化重合体が更に、

D) 原子団：



を有する、エチレン性不飽和ラジカル重合性単量体を含有することによつて解決される。この構造を、以後、ウレイド基と称する。これは有利には、5-又は6-員の複素環の成分として存在する。低分子量のホルムアルデヒドキャッチャーとして既に公知である尿素誘導体のラジカル重合性誘導体も好適である。

意外にも、乳化重合体の本発明による構造によつて、これを用いて製造される皮膜又は繊維含浸物の有機溶剤又は柔軟剤に対する安定性を減ずることなしに、プラスチック分散液中の遊離及び脱離可能なホルムアルデヒドの含量は、慣用の自己架橋性プラスチック分散液に対して著しく減らされる。それどころかむしろ、実施例中に含まれる比較実験が示すように、この特

性が改良されさえする。これに対して、尿素の公知の使用は皮膜形成前のプラスチック分散液中の前架橋を惹起し、その結果皮膜形成後にメチロールアミド基が十分な架橋用にもはや供給されないことになる。

この種の乳化重合体からの皮膜の溶剤及び柔軟剤に対する安定性は、本発明によれば架橋ブリッジの密度に左右される。低分子量のホルムアルデヒドキヤンチヤーを含有する公知自己架橋性プラスチック分散液からの皮膜の減少した架橋密度は、その減少した安定性並びに公知の遊離又は脱離可能なホルムアルデヒドを含有するプラスチック分散液に比較した本発明によるプラスチック分散液からの皮膜の一定して高い安定性も説明する。

側鎖位のエチレン尿素原子団を有する重合導入された単位は、乳化重合体の成分として西ドイツ特許(DE-A)第1284006号、第2626845号及び第3443964号明細書から公知であるが、しかしこれらはこれま

及びアクリルニトリルが挙げられる。一般にアルキル基中に炭素原子1~12個を有するアクリル-及び/又はメタクリル酸のアルキルエステルは、成分Aの90重量%以上である。この成分は多くの場合に更に、乳化重合体の80~99重量%を占める。

乳化重合体の自己架橋性特性は、N-メチロールアクリルアミド又は-N-メタクリルアミド又は分散液から生成される纖維含浸を加熱する際に同様にして架橋性に作用するそのマスキングされた誘導体の単位Bの含量による。この種の誘導体は例えば、アクリル-及び/又はメタクリル酸のN-(アルコキシ-メチル)-アミドである。有利には単位Bは乳化重合体の1~10重量%である。

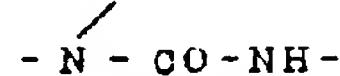
乳化重合体の構造に付加的な成分Oとして、その他のエチレン性不飽和のラジカル重合性単量体も関与することができる。これには有利には、不飽和カルボン酸、例えばアクリル-及び/又はメタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及

ではアクリル-及び/又はメタクリル酸のN-メチロールアミドと組み合わして使用することを目的とされていなかつた。従つて、この両方の種類の単量体の相乗作用は観察されておらず、自己架橋性分散液からのホルムアルデヒド遊離を減少させるために使用されていない。

単量体成分Aとして、乳化重合体の形成にそのホモポリマーが120°Cを越えないガラス転移温度を有する1種又は数種の単量体が関与するか、又はその共重合体が120°Cを越えないガラス転移温度を有する数種の単量体の混合物が関与する。最初の群には、有利にはアルキル基中にO原子1~20個を有するアクリル-及び/又はメタクリル酸のアルキルエステルが属する。この群の有利な単量体は、エチル-、n-ブチル-及び2-エチル-ヘキシル-アクリレートである。成分A中のコモノマーとしては例えば、アルキル基中に炭素原子1~4個を有するメタクリル酸のアルキル基、特にメチル-、及びn-ブチルメタクリレート並びにステレン

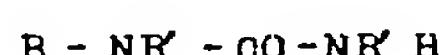
及びイタコン酸が属し、乳化重合体の0.1~10重量%の含分を占めることができる。その他に使用することのできるコモノマーは、例えば1~10重量%の含分のアクリル-及び/又はメタクリルアミド、アクリル-及び/又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、多官能性架橋性単量体、例えばジオールのアクリル-及び/又はメタクリル酸のジエステルである。

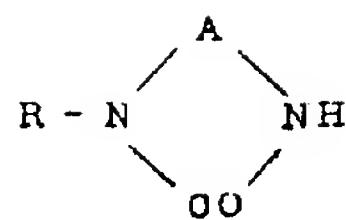
成分Dとしては、一般に乳化重合体中に原子団：



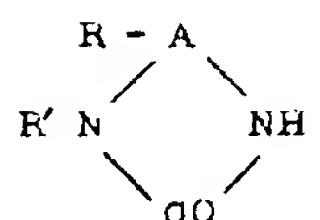
を有するエチレン性不飽和ラジカル重合性単量体0.5~10、有利には1~5重量%を含有する。その際、尿素の誘導体が該当する。本発明の有効性のためには、尿素原子団の尿素原子と結合した水素原子少なくとも1個が存在する。

有利な単量体Dは式I~IIIにより記載することができる：





I



II

式中、Rはラジカル重合を行うことのできるエチレン性不飽和基を表し、Dは水素原子又は炭素原子1～8個を有するアルキル基を表し及びAは2-又は3-員の、場合によりカルボニル基を有するアルキレン基を表す。エチレン尿素又はプロピレン尿素から誘導される式I又はIIの単量体が有利である。

ラジカル重合を行うことができる、エチレン性不飽和基Rは例えば、ビニル-、アリル-、メタリル-、アクリロイル-、メタクリロイル-、2-ビニルオキシエチル-、2-アクリルアミド-エチル-、2-メタクリルアミド-エチル-又は2-(α -カルボキシ-アクリルア

重合開始前に水相中に乳濁させるか又は重合進行中に反応の程度に応じて徐々にそのままか又は水性エマルジョンの形で前もつて装入した水相中に添加することができる。

本発明の有利な態様では、乳化重合体は一つは成分Bの主成分を含有し、もう一方は成分Dの主成分を含有する少なくとも2つの異なる重合体相を含有する。有利には、成分B及びDの90～100重量%は各々相の一つに含有されることができる。成分A及びDは、両方の相中で似たような又は同じ重量%で含有されていてよい。その際、“相”とは時間的に限られた段階で乳化重合を起こし、その組成が前又は後の相と異なる乳化重合体の含分を言う。多段階乳化重合又はグラフト重合とも言う。相は各々のラテックス粒子中で球状核及び核を包む1相又は数相の殻を形成することができるが、しかしこの主の構造は本発明による乳化重合体に有利であるとも又は根本的に必要というわけでもない。しかし、相が各々の場合に空間的に相互

ミド)-エチル-基であつてよい。有利には、Rは構造：



[式中、R'は水素原子又はメチル基を表し、Alkは炭素原子2～8個を有するアルキレン鎖を表す]を有する。有利な単量体Dは、N-(2-メタクリロイル-オキシエチル)-エチレン尿素、N-(2-メタクリルオキシアセトアミドエチル)-N、N-エチレン尿素、アリルアルキルエチレン尿素、N-メタクリルアミドメチル-尿素、N-メタクリロイル-尿素、N-(3-[1,3-シアザシクロヘキサン-2-オン]-プロピル)-メタクリルアミドである。

乳化重合体は、乳化重合の常法により、水相中で水溶性陰イオン、陽イオン又は非イオン乳化剤又は保護コロイド及び水溶性ラジカル形成性重合開始剤、例えばアルカリペルオキソジスルフェートの存在で、温度20～100℃で製造することができる。単量体A～Dの混合物は

に分かれているが、しかし相互に接触しているドメインを形成すると見なされる。乳化重合体が2相より多い相から形成されている場合には、成分Dは主として又は完全に最初に製造される相中に、そして成分Dは主として又は完全に最後に製造される相中に含有されるべきである。

成分B及びDの相乗作用はこれらの2つの相への分離により強化されることが判明した。恐らく同じラテックス粒子の単位B及びDの反応性基間の架橋反応が起こることによつて、可能性が減少し、異なるラテックス粒子間のこの極の架橋反応の確率が高められると考えられる。更に単位Dと遊離ホルムアルデヒドとの反応の可能性が重合体と結合した単位Bとのその反応の可能性と比して増加する。これらの効果は遊離ホルムアルデヒドの重合体への結合、架橋へのその使用並びに皮膜を強化しその溶剤及び膨潤剤化剤に対する安定性に貢献する異なるラテックス粒子間の架橋ブリッジの生成を助成する。

有利には、乳化重合体は、各々乳化重合体の

総重量に対して、最初に生成される相(核)中で2~12重量%の単位B及び場合により10重量%までのアクリル-及び/又はメタクリルアミド単位を含有し、最後に生成される相(殻)中で0.5~10重量%の単位Cを含有する。最初の相と最後の相との量比は1:1~10:1であつてよい。2:1~6:1の比が有利である。

新規プラスチック分散液は例えば30~65重量%の固体含量で製造することができるが、しかし繊維含浸に使用する前に、例えば10~30重量%の固体含量に希釈することができる。希釈してない状態でその粘度は例えば50~50000mPasであつてよい。これらは一般に0.1~5重量%の乳化剤及び/又は保護コロイド、有利には陰イオン及び非イオン性乳化剤を含有する。もちろん新規プラスチック分散液を製造する場合に、乳化重合の分野の一般的な知識を、目的に応じた方法で適用することができる。これには例えば、特別なコモノマーの共

刷によつて乾燥生成物として計算して及び繊維重量に対して例えば5~100重量%の量で繊維製品に塗布する。このためにこのプラスチック分散液に酸性触媒、例えば2-トルエンスルホン酸、クエン酸、磷酸又は磷酸アンモニウム、染料又は顔料を加え、水又は粘稠剤を用いて適用技術で所望される粘度に調整し、場合により泡立てることができる。乾燥後、得られた含浸を温度100~160°Cで180~30秒以内に架橋させる。このようにして、繊維製品を柔軟PVO又はその他の強力な柔軟剤を含有する材料と長時間接触させる場合に、含浸物に移行し、ドライクリーニングで使用される溶剤及び柔軟剤に対して、卓越した安定性を有する改良された繊維製品が得られる。

遊離又は脱離可能なホルムアルデヒドの減少した含量は、分散液の製造、貯蔵、輸送及び調製から含浸、乾燥及び梱合までの全加工工程で、有利であると認められた。ホルムアルデヒドの周囲の大気への遊離は全方法工程で著しく減少

用、分子量、粒度及びポリモード分布状態を含む粒度分布の調節又は搅拌安定性、染色可能性又は耐凍結性を改善するための公知手段の通用が該当する。

プラスチック分散液の適用

本発明によるプラスチック分散液は温度0~120°Cで皮膜形成することができる。皮膜形成を助成するために、プラスチック分散液は常用の皮膜形成助剤、例えば乳化重合体用の揮発性溶剤又は難揮発性の柔軟剤を添加することができる。プラスチック分散液は慣用の皮膜形成性の自己架橋性の水性プラスチック分散液と同様に繊維製品の仕上げに使用することができる。繊維製品とは、天然又は合成繊維から成る、特に木綿、セルウール、ビスコース、酢酸セルロース、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリルニトリル、ポリプロピレン又はこれらのような繊維の混合物から成る布地、織物及び繊維フリースのことである。プラスチック分散液を例えば、浸漬、噴霧、均等含浸、ドクター又は印

する。

実施例

例1

逆流冷却器、搅拌機及び供給容器を具備した内容2kgの反応容器中で、20°Cで脱塩水360g中にトリイソブチルフェノールポリクリコールエーテルスルフエート-Na塩(エトキシル化度7)0.18g及びペルオキシニ酸アンモニウム0.36gを溶解させる。

この浴液中に2種類のエマルジョンを相互に80°Cで搅拌下に添加する。下記成分：

| | |
|----------------------------------|--------|
| アクリル酸エチル | 603.0g |
| メタクリルアミド | 27.0g |
| N-メチロールメタクリルアミド | 45.0g |
| トリイソブチルフェノールポリクリコールエーテルスルフエート-Na | 10.13g |
| ペルオキシニ酸アンモニウム | 1.62g |
| 水 | 420.0g |

から成るエマルジョン1の添加を3時間以内に行う。次いで直ちに次の時間以内に下記成分：

| | |
|--------------------------------------|---------|
| アクリル酸エチル | 198.08 |
| N-(2-メタクリロイルオキシエチル) エチレン尿素 | 27.08 |
| トリイソブチルフェノールポリグリコール エーテルスルフエート-Na | 3.388 |
| ペルオキシ二硫酸アンモニウム | 0.548及び |
| 水 | 135.08 |

から成るエマルジョンIを添加する。

添加後、バッテを室温に冷却する；その際70°Cで1,4-ジイソブロヒルベンゾールモノヒドロペルオキシド0.388及びナトリウムホルムアルテヒドスルホキシレート0.38の添加を行う。次いで分散液を濾過する。分散液の乾燥重量は約50%である。

分散液の特性に関しては第1表を参照下さい。

この分散液はpH2.3及び粘度1625mPas(ブルックフィールド)を有する。ラテックス粒子の平均粒度は170nmである。

例2

例1に記載の方法により下記組成を有するプラスチック分散液を製造する：

のエマルジョンから、4時間かけてエマルジョンを供給する間に製造する。その他は例1の第1工程の操作方法又は例1の後処理と同じである。分散液はpH2.4及び粘度1500mPas(ブルックフィールド)を有する。ラテックス粒子の粒度は140nmである。

例3

逆流冷却器、攪拌機及び供給容器を具備した内容2Lの反応容器中で、20°Cで脱塩水411g中にトリイソブチルフェノールポリグリコールエーテルスルフエート-Na塩(エトキシル化度7)0.098及びペルオキシ二硫酸アンモニウム0.158を溶解させる。

この溶液中に2種類のエマルジョンを交互に80°Cで攪拌下に添加する。下記成分：

| | |
|-----------------|--------|
| アクリル酸ブチル | 372.68 |
| メタクリル酸メチル | 263.98 |
| N-メチロールメタクリルアミド | 23.648 |
| メタクリルアミド | 6.078 |
| グリコールジメタクリレート | 8.778 |

| | |
|-------------------------------|---------|
| 核：アクリル酸エチル | 89.3重量% |
| N-メチロールメタクリルアミド | 6.7重量% |
| メタクリルアミド | 4.0重量% |
| 殻：アクリル酸エチル | 92.4重量% |
| N-(2-メタクリロイルオキシエチル) エチレン尿素 | 7.6重量% |

この分散液はpH2.3及び粘度1750mPas(ブルックフィールド)を有する。ラテックス粒子の平均粒度は150nmである。

比較例1

例1とはほぼ同じ組成を有するが、エチレン尿素単体量は含まれない乳化重合体を1段工程で下記組成：

| | |
|--------------------------------------|---------|
| アクリル酸エチル | 828.08 |
| メタクリルアミド | 45.08 |
| N-メチロールメタクリルアミド | 27.08 |
| トリイソブチルフェノールポリグリコール エーテルスルフエート-Na | 13.58 |
| ペルオキシ二硫酸アンモニウム | 2.168及び |
| 水 | 555.08 |

| | |
|--------------------------------------|---------|
| トリイソブチルフェノールポリグリコール エーテルスルフエート-Na | 3.388 |
| ペルオキシ二硫酸アンモニウム | 1.158及び |
| 水 | 346.08 |

から成るエマルジョンIの添加は3時間以内に行う。次いで1時間以内に下記成分：

| | |
|--------------------------------------|---------|
| アクリル酸ブチル | 108.458 |
| メタクリル酸メチル | 89.558 |
| N-(2-メタクリロイルオキシエチル) エチレン尿素 | 27.08 |
| トリイソブチルフェノールポリグリコール エーテルスルフエート-Na | 1.138 |
| ペルオキシ二硫酸アンモニウム | 0.388及び |
| 水 | 150.08 |

から成るエマルジョンIを添加する。

この分散液はpH1.8及び粘度55mPas(ブルックフィールド)を有する。ラテックス粒子の平均粒度は285nmである。

例4

例3に記載の方法により、下記組成を有するプラスチック分散液を製造する：

| | |
|---------------------|----------|
| 核：アクリル酸ブチル | 55.2 重量% |
| メタクリル酸メチル | 39.1 重量% |
| N-メチロールメタクリルアミド | 3.5 重量% |
| メタクリルアミド | 0.9 重量% |
| グリコールジメタクリレート | 1.3 重量% |
| 殻：アクリル酸ブチル | 56.2 重量% |
| メタクリル酸メチル | 39.8 重量% |
| N-(2-メタクリロイルオキシエチル) | 4.0 重量% |
| エチレン尿素 | |

この分散液は pH 1.9 及び粘度 180 mPas (ブルツクフィールド) を有する。ラテックス粒子の平均粒度は 276 nm である。

比較例 2

例 3 とはほぼ同じ組成を有するが、エチレン尿素単體は含まない乳化重合体を 1段工程で下記組成：

| | |
|-----------------|---------|
| アクリル酸ブチル | 508.5g |
| メタクリル酸メチル | 353.25g |
| N-メチロールメタクリルアミド | 23.4g |
| メタクリルアミド | 5.85g |

総重量の 40 ~ 50 % であつた。

分析法

分散液中の遊離ホルムアミドを、6 ~ 8 倍量の水で希釈し、pH 2.9 のヒドロキシアンモニウムクロリド溶液を添加し、20 分後遊離した塩酸で滴定することによつて、測定する。遊離した塩酸 1 モルはホルムアルデヒド 1 モルに相当する (分散液の重量に対する % で記載)。

脱離しうるホルムアルデヒドとは、遊離ホルムアルデヒドと加熱に際して遊離する限り N-メチロールアミドの形で結合したホルムアルデヒドの総量である。分散液の試料を珪砂と混合し、15 分間 140 °C に加熱する。ガス状に遊離したホルムアルデヒドを測定する (分散液の重量に対する % で記載)。

含浸した試験布をアセトン (BAV) で処理する際又は煮沸洗浄 (BKV) の結合剤損失を、各々 80 及び 120 °C の試験布の乾燥温度に関して記載する。BAV を測定するために、布試料を 20 分間 20 °C で実験洗浄機中でアセトンで処

| | |
|--|---------|
| グリコールジメタクリレート | 9.0g |
| トリイソブチルフェノールポリグリコール エーテルスルフェート - Na | 4.5g |
| ペルオキシニ硫酸アンモニウム | 1.5g 及び |
| 水 | 496.0g |

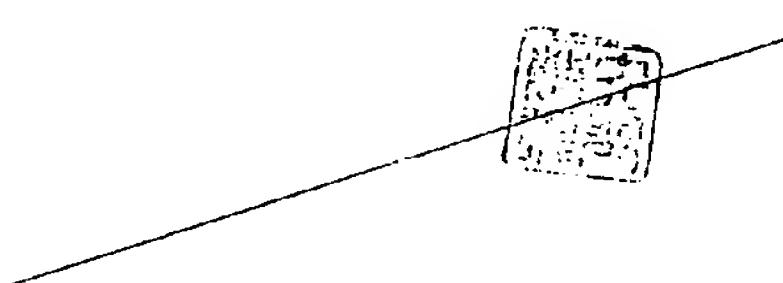
のエマルジョンから、4 時間かけてエマルジョンを供給する間に製造する。その他は例 3 の第 1 工程の操作方法又は例 3 の後処理と同じである。分散液は pH 1.9 及び粘度 42 mPas (ブルツクフィールド) を有する。ラテックス粒子の粒度は 315 nm である。

前記実施例及び比較例で得られた結果を第 1 表及び第 2 表にまとめる。第 1 表には、プラスチック分散液の特性、特に遊離ホルムアルデヒド及び加熱する際の分散液から脱離しうるホルムアルデヒドの値を記載する。

第 2 表には、プラスチック分散液の適用技術試験の結果を記載する。このためにポリエステル試験布を分散液で含浸し、圧縮し、80 °C 又は 120 °C で乾燥させる。結合剤含量は各々処理し、トリクロルエチレンで噴霧し、80 °C で乾燥させ、重量損失を結合剤含量に対する % で測定する。

煮沸洗浄損失 (BKV) を測定するため、含浸させた布試料を 10 分間実験洗浄機中で石鹼水中で 90 °C で洗浄し、すすぎ、乾燥させ、重量損失を結合剤含量に対する % で測定する。

水増加及びメチルイソブチルケトン (MIBK) による膨化を、試験すべき分散液の試料を 40 ~ 80 °C (分散液の最低皮膜形成温度に応じて) で乾燥させ、5 分間 140 °C で縮合させることによつて製造した厚さ 0.5 mm の皮膜で測定する。皮膜を 20 °C で 30 分間又は 4 時間水中又は MIBK 中で膨潤させ、拭き取り、百分率の重量増加を測定する。



第1表：プラスチック分散液の特性

| 実施例番号 | 重合体組成 | | | | pH | ポルツクフィールドによる粘度 (mPas) | 粒子直径 (nm) | ホルムアルデヒド遊離 脱離 (ppm) | |
|-------|-------|------|-------|-----|------|-----------------------|-----------|---------------------|-------------|
| 1 | A | D | E | F | 2.3 | 1625 | 170 | 150 580 | |
| | Br: | 89 | 5 | 3 | | | | | |
| | K: | 89.3 | 6.7 | 4 | | | | | |
| 2 | S: | 88 | - | - | 12 | 1750 | 150 | 450 1040 | |
| | A | D | E | F | | | | | |
| | Br: | 90.1 | 5 | 3 | 1.9 | | | | |
| Vg1.1 | K: | 89.3 | 6.7 | 4 | - | 1500 | 140 | 880 1330 | |
| | S: | 92.4 | - | - | 7.6 | | | | |
| | A | D | E | | 2.4 | 55 | 285 | 320 440 | |
| 3 | Br: | 92 | 5 | 3 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 180 | 275 550 570 |
| | B | C | D | E | | | | | |
| | Br: | 55.5 | 39.25 | 2.6 | 0.65 | 3 | 1 | 1.3 | |
| 4 | 75%K: | 55.2 | 39.1 | 3.8 | 0.9 | - | 1.3 | | |
| | 25%S: | 48.2 | 39.8 | - | - | 12 | - | | |
| | B | C | D | E | F | G | | | |
| Vg1.2 | Br: | 55.5 | 39.25 | 2.6 | 0.65 | 1 | 1 | 1.9 | 315 790 890 |
| | 75%K: | 55.2 | 39.1 | 3.5 | 0.9 | - | 1.3 | | |
| | 25%S: | 56.2 | 39.8 | - | - | 4 | - | | |
| | B | C | D | E | G | | | | |
| | Br: | 56.3 | 39.25 | 2.6 | 0.65 | 1 | 1.9 | 42 | |
| | | | | | | | | | |

A : アクリル酸エチル
 B : アクリル酸ブチル
 C : メタクリル酸メチル
 D : N - メチロールメタクリルアミド

E : メタクリルアミド
 F : N - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - エチレン尿素
 G : グリコールジメタクリレート

Br: 総組成 (重量%)
 K: 核相の組成 (重量%)
 S: 燃材料の組成 (重量%)

第2表：仕上げ加工された繊維の特性

| 実施例番号 | BAV | BKV | 水吸収 | | MIBK-吸収 | |
|-------|-------|--------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| | % | % | 0.5h (%) | 4h (%) | 0.5h (%) | 4h (%) |
| 1 | 2.6/1 | 2.8/1 | 2.7 | 5.2 | 57 | 75 |
| 2 | 2.7/1 | 1.6/<1 | 2.8 | 5.5 | 67 | 78 |
| Vg1.1 | 3.7/1 | 2.7/<1 | 1.4 | 3.4 | 78 | 92 |

結果の評価

例1～4の本発明によるプラスチック分散液は、ウレィド基不含の比較例1及び2に比して、非常に低い遊離及び脱離可能なホルムアルデヒド含量を示す。それにも拘らず、使用技術試験の結果は悪くなく、それどころか部分的には比較分散液に比して著しく良好である。BAV及びBKVは含浸の架橋度を示す。結合剤損失は架橋が良くなるとそれだけ少ない。同様にMIBK中の皮膜の膨潤化は重合体がより良く架橋していればそれだけ僅かである。

代理人弁理士矢野敏雄



第1頁の続き

| | | |
|-----------------------|--------------|---|
| ⑤Int.Cl. ³ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
| C 08 F 246/00 | MPY | 8416-4J 8521-4L |
| D 06 M 14/00 | | |
| ⑦発明者 | ヘルベルト・フインク | ドイツ連邦共和国ピツケンバツハ・バーンホフシュトラーセ 39 |
| ⑦発明者 | ヴォルフガング・クレツセ | ドイツ連邦共和国マインツ31・トウヒヨルスキヴェーク 47 |
| ⑦発明者 | ディーター・テツスナ | ドイツ連邦共和国リュツセルスハイム・フォイアーバツハ シュトラーセ 77 |
| | — | |